

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-009346

(43)Date of publication of application : 17.01.1987

(51)Int.Cl.

G03C 1/82

(21)Application number : 60-149827

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 08.07.1985

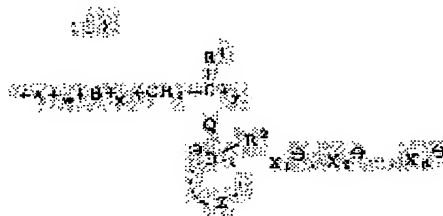
(72)Inventor : YAMANOUCI JUNICHI
SATAKE MASANORI

(54) SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the antiadhesive and the antistatic properties of the titled material, and to prevent the generation of a scum in the process of the development by providing a layer contg. a polymer having a specific repeatng unit to the titled material.

CONSTITUTION: The titled material is comprises the layer composed of the polymer shown by the formula wherein A is a monomer unit obtd. by copolymerizing a copolymerizable monomer contg. ≥ 2 kinds of an ethylenically unsatd. groups, B is a monomer unit obtd. by copolymerizing a copolymerizable ethylenically unsatd. monomer, R1 is H or 1W6C an alkyl group, Q is a bivalent binding group, D is a quaternary nitrogen atom. Z is an atomic group capable of forming a nitrogen contg. heterocyclic ring together with D, said heterocyclic ring contains ≥ 1 f another quaternary nitrogen atoms except the quaternary nitrogen atom of D, R2 is 1W20C unsubstd. or substd. an alkyl group or 7W20C unsubstd. or substd. an aralkyl group, R2 may be formed a cyclic structure together with the heterocyclic ring composed of D and Z, X-1...X-m may be each a same or a different anionic ion, (n) is a number of quaternary nitrogen atoms, (w) is 0.25W80, (x) is 0W90, (y) is 10W99 (each mol%). The surface resistance of the titled material may be effectively depressed by adding a small amount of the prescribed polymer.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-9346

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)1月17日

G 03 C 1/82

7915-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全17頁)

⑮ 発明の名称 ハロゲン化銀写真感光材料

⑯ 特 願 昭60-149827

⑰ 出 願 昭60(1985)7月8日

⑱ 発 明 者 山之内 淳一 南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会社内
⑲ 発 明 者 佐 武 正 紀 南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会社内
⑳ 出 願 人 富士写真フイルム株式 南足柄市中沼210番地
会社

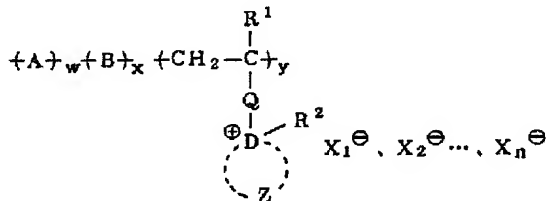
明 細 書

1. 発明の名称 ハロゲン化銀写真感光材料

2. 特許請求の範囲

支持体上に少なくとも1層の感光性ハロゲン化銀乳剤層を有する写真感光材料に於いて、次の一般式(I)で表わされる単位を有する重合体を含む層を少なくとも一層有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

一般式(I)



式中、

Aは、エチレン性不飽和基を少なくとも2個含有する共重合可能なモノマーを共重合したモノマー単位を表わす。

Bは、共重合可能なエチレン性不飽和モノマー

を共重合したモノマー単位を表わす。

R¹は、水素原子または1~約6個の炭素原子を有する低級アルキル基を表わす。

Qは、二価の連結基を表わす。

Dは、四級窒素原子を表わす。

Zは、Dとともに、含窒素複素環を形成するのに必要な原子群を表わし、この含窒素複素環は、Dで表わされる四級窒素原子以外に更に少なくとも1つの四級窒素原子を含む。

R²は、1~約20個の炭素原子を有するアルキル基、置換アルキル基もしくは7~約20個の炭素原子を有するアラルキル基、置換アラルキル基を表わし、R²はDとZによつて形成される複素環とともに、さらに環状構造を形成してもよい。

X₁[⊖]、X₂[⊖]、…、X_n[⊖]は、それぞれ同じであっても異つていてもよく、陰イオンを表わす。nは、四級窒素原子の数を表わす。wは、0.25~80モル%であり、xは0~90モル%であり、yは10~99モル%である。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は写真感光材料に関するものであり、特に帯電防止性を改良した写真感光材料に関するものである。

(従来技術)

写真感光材料は一般に電気絶縁性を有する支持体および写真層から成つているので写真感光材料の製造工程中ならびに使用時に同種または異種物質の表面との間に接触摩擦または剝離をうけることによつて静電電荷が蓄積されることが多い。この蓄積された静電電荷は多くの障害を引起すが、最も重大な障害は現像処理前に蓄積された静電電荷が放電することによつて感光性乳剤層が感光し写真フィルムを現像処理した際に点状スポット又は樹枝状や羽毛状の線痕を生ずることである。これがいわゆるスタチックマークと呼ばれているもので写真フィルムの商品価値を著しく損ね場合によつては全く失なわしめる。この現象は現像してみても初めて明らかになるもので非常に厄介な問題の一つである。またこれらの蓄積された静電電荷

はフィルム表面へ塵埃が付着したり、塗布が均一に行なえないなどの第2次的な故障を誘起せしめる原因にもなる。

かかる静電電荷は前述したように写真感光材料の製造および使用時にしばしば蓄積されるのであるが例えば製造工程に於ては写真フィルムとローラーとの接触摩擦あるいは写真フィルムの巻取り、巻戻し工程中での支持体面と乳剤面の剝離等によつて発生する。その他包装材料との接触などでも発生する。かかる静電電荷の蓄積によつて誘起される写真感光材料のスタチックマークは写真感光材料の感度の上昇および処理速度の増加によつて顕著となる。特に最近においては、写真感光材料の高感度化および高速塗布、高速撮影、高速自動処理化等の苛酷な取り扱いを受ける機会が多くなつたことによつて一層スタチックマークの発生が出易くなつてい

る。これらの静電気による障害をなくするためには写真感光材料に帯電防止剤を添加することが好ましい。しかしながら、写真感光材料に利用できる帯

電防止剤は、他の分野で一般に用いられている帯電防止剤がそのまま使用できる訳ではなく、写真感光材料に特有の種々の制約を受ける。即ち写真感光材料に利用し得る帯電防止剤には帯電防止性能が優れていることの他に、例えば写真感光材料の感度、カブリ、粒状性、シャープネス等の写真特性に悪影響を及ぼさないこと、写真感光材料の膜強度に悪影響を与えないこと(すなわち摩擦や引掻きに対して傷が付き易くならないこと)、耐接着性に悪影響を及ぼさないこと(すなわち写真感光材料の表面同志或いは他の物質の表面とくつき易くなつたりしないこと)、写真感光材料の処理液の疲労を早めないこと、写真感光材料の各構成層間の接着強度を低下させないこと等々の性能が要求され、写真感光材料へ帯電防止剤を適用することは非常に多くの制約を受ける。

静電気による障害をなくするための一つの方法は感光材料表面の電気伝導性を上げて蓄積電荷が放電する前に静電電荷を短時間に逸散せしめるようにすることである。

したがつて、従来から写真感光材料の支持体や各種塗布表面層の導電性を向上させる方法が考えられ種々の吸湿性物質や水溶性無機塩、ある種の界面活性剤、ポリマー等の利用が試みられてきた。例えば米国特許第3,062,700号、同3,245,833号、同3,525,621号に記載されているような酸化亜鉛、半導体、コロイドシリカ、例えば、米国特許第2,982,651号、同3,428,456号、同3,457,076号、同3,454,625号、同3,552,972号、同3,655,387号等に記載されているような界面活性剤、例えば米国特許第2,882,157号、同2,972,535号、同3,062,785号、同3,262,809号、同3,514,291号、同3,615,531号、3,753,716号、3,938,999号等に記載されているようなポリマー等が知られている。

しかしながらこれら多くの物質はフィルム支持体の種類や写真組成物の違いによつて特異性を示

し、ある特定のフィルム支持体及び写真乳剤やその他の写真構成要素には良い結果を与えるが、他の異なつたフィルム支持体及び写真構成要素では帯電防止に全く役に立たないばかりでなく、写真性にも悪影響を与える場合がある。

特に親水性コロイド層に対する帯電防止は非常に困難であつて、低湿で表面抵抗の低下が充分でなかつたり、高温、高湿において写真感光材料どうし、又は他の物との間で、接着故障の生じる場合がしばしばある。

一方、帯電防止効果は極めて優れているが、写真乳剤の感度、カブリ、粒状性、シャープネス等の写真特性に悪影響を及ぼすとか、定着液中でスカムを発生するため使用できない場合もしばしばある。

例えばポリエチレンオキサイド系化合物は帯電防止効果を有することが一般に知られているが、カブリの増加、減感、粒状性の劣化等の写真特性への悪影響をもたらすことが多い。

これに対して、ペタイン構造を有するモノマー

マーが他の層へ拡散してしまい帯電防止性能が著しく低下してしまうという問題を有していた。

一方、特開昭53-45231号や特公昭55-56855号に示されるような第四級アンモニウム塩を含むモノマー単位を有する架橋されたポリマーを用いた場合、処理液中への溶出や、ポリマーの他層への拡散という点では、改良された良好な性能を示すが、帯電防止剤として必須な帯電防止特性の点で不十分であるため、十分にその目的を達成することができなかつたり、多量のポリマーの添加が必要なために膜強度を低下させる等の欠点を有していた。

(発明の目的)

本発明の目的は、第一に、少量の添加で著しく低い表面抵抗を達成できるポリマーを含有する、帯電防止されたハロゲン化銀感光材料を提供することにある。

本発明の第二の目的は耐接着性の良い帯電防止されたハロゲン化銀感光材料を提供することにある。本発明の第三の目的は現像処理中にスカムの

単位を有するポリマーが感度、カブリ、粒状性、シャープネス等の写真特性に悪影響を与えることなく十分な帯電防止効果を示すことが、特公昭59-41177、同59-41178に開示されている他、特開昭50-125、726号および英国特許第1,484,868号に示されるような第4級アンモニウム基を有するアクリル酸又はメタクリル酸エステルを重合単位に有するポリマーの中にはかなり良好な帯電防止特性を有するものもある。

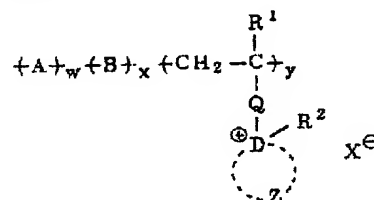
しかし、これらのポリマーは水可溶性であつて、これらのポリマーを添加したハロゲン化銀写真感光材料を現像処理すると、これらのポリマーが(水性)現像処理液に溶出して、現像処理液中に蓄積し、その後に現像処理するハロゲン化銀写真感光材料を汚染したり、ハロゲン化銀写真感光材料表面に微少な溶出度を残してハロゲン化銀写真感光材料に曇りを生ぜしめたりするなどの問題があつた。又、これらのポリマーが添加されたハロゲン化銀写真感光材料の側から、これらのポリ

生じない帯電防止されたハロゲン化銀感光材料を提供することにある。本発明の第四の目的は写真性に悪影響を及ぼさない帯電防止されたハロゲン化銀感光材料を提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

本発明者らは、鋭意努力の結果、支持体上に少なくとも一層の感光性乳剤層を有する写真感光材料において次の一般式(I)で表わされる単位を有する重合体を帯電防止剤として用いたところ、極めて優れた性能を示し、上記の目的を達成できることを見出した。

一般式(I)



式中、

Aは、エチレン性不飽和基を少なくとも2個含有

する共重合可能なモノマーを共重合したモノマー単位を表わす。

Bは、共重合可能なエチレン性不飽和モノマーを共重合したモノマー単位を表わす。

R^1 は、水素原子または1～約6個の炭素原子を有する低級アルキル基を表わす。

Qは、二価の連結基を表わす。

Dは、四級窒素原子を表わす。

Zは、Dとともに、含窒素複素環を形成するのに必要な原子群を表わし、この含窒素複素環は、Dで表わされる四級窒素原子以外に更に少なくとも1つの四級窒素原子を含む。

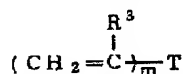
R^2 は、1～約20個の炭素原子を有するアルキル基、もしくは、7～約20個の炭素原子を有するアラルキル基を表わし、 R^2 はDとZによって形成される複素環とともに、さらに環状構造を形成してもよい。

X^\ominus は、陰イオンを表わす。wは、約0.25～80モル%であり、xは0～約90モル%であり、yは約10～99モル%である。

うち、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレートが特に好ましい。

Bのエチレン性不飽和モノマーの例は、エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテン、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、脂肪族酸のモノエチレン性不飽和エステル（例えば酢酸ビニル、酢酸アリル）、エチレン性不飽和のモノカルボン酸もしくはジカルボン酸のエステル（例えばメチルメタクリレート、エチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、n-ブチルメタクリレート、n-ヘキシルメタクリレート、n-オクチルアクリレート、ベンジルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート）、モノエチレン性不飽和化合物（例えばアクリロニトリル）、ジエン類（例えばブタジエン、イソプレン）等でありこのうちスチレン、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレートなどが特に好ましい。Bは上記のモノマー単位を二種以上含んでいてもよい。

本発明の好ましい重合体について更に詳細に説明するとAは例えば、



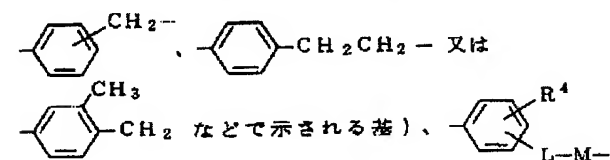
で表わされる構造を有するモノマーから誘導されるモノマー単位である。但し、mは1より大きい整数、好ましくは2か3であり、 R^3 は水素原子、あるいはメチル基、Tは連結基（例えばアミド基（例えばスルホンアミド）、エステル基（例えばスルホン酸エステル）、アルキレン基（例えばメチレン、エチレン、トリメチレン）、アリーレン基（例えばフェニレン、フェニレンオキシカルボニル）等又はこれらの1もしくはそれ以上の組合せ）を表わす。

上記の共重合可能なモノマーの例は、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレートまたはテトラメチレングリコールジメタクリレート等であり、この

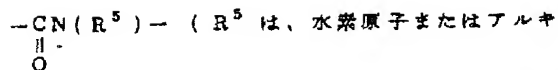
R^4 は水素原子あるいは炭素数1～6個の低級アルキル基（例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-アミル基、n-ヘキシル基）を表わし、このうち、水素原子あるいはメチル基が特に好ましい。

Qは、二価の連結基を表わし、例えば、炭素数1～12の2価のアルキレン基、置換アルキレン基（例えばメチレン基、エチレン基、

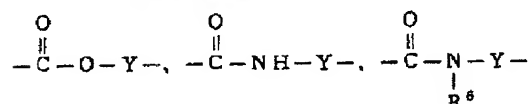
$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ +CH_2+_2C-CH_2- \end{array}$ 、 $+CH_2+_8$ 等で示される基）、フェニレン基、又は炭素数7～20のアラルキレン基、置換アラルキレン基（例えば



（ R^4 は炭素数1～6のアルキル基、置換アルキル基、Lは $-CH_2O-$ 、 $-CH_2N(R^5)-$ 、 $-CH_2OC(=O)-$ 、



Mは炭素数1～2のアルキレン、置換アルキレン基を表わす)を表わす他に、下記の式で示される基などを表わす。



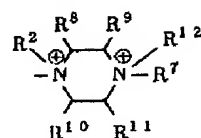
ここでYは、炭素数1～2のアルキレン基、置換アルキレン基、又は炭素数7～20のアラルキレン基、置換アラルキレン基を表わしR⁶は炭素数1～6のアルキル基を表わす。

Dは、四級窒素原子を表わす。

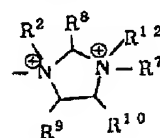
Zは、Dとともに含窒素複素環を形成するのに必要な原子群を表わし、この含窒素複素環はDで表わされる四級窒素原子以外に更に少なくとも1つの窒素原子を含む。

ZとDが一緒になつて形成される含窒素複素環は、好ましくは下記の一般式(Ⅱ)または(Ⅲ)で表わされる構造を有する。

一般式(Ⅱ)



一般式(Ⅲ)



R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹は、炭素数1～8のアルキル基、置換アルキル基、アルコキシ基、炭素数6～2のアリール基、水酸基、カルボキシ基、又は水素原子を表す。

R²、R⁷、R¹²は、炭素数1～約20の、アルキル基、置換アルキル基、もしくは、炭素数7～約20のアラルキル基、置換アラルキル基を表わし、R²は、R⁷と一緒になつて、さらに環状構造を形成してもよい。

アルキル基としては無置換アルキル基、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、n-アミル基、イソアミル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基、n-ヘプチル基、n-

オクチル基、2-エチルヘキシル基、n-ノニル基、n-デシル基、n-ドデシル基、など；アルキル基の炭素原子は好ましくは1～10個である。

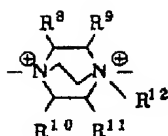
置換アルキル基としては、例えばアルコキシアリル基(例えばメトキシメチル基、メトキシエチル基、メトキシプロピル基、エトキシエチル基、エトキシプロピル基、エトキシブチル基、ブトキシエチル基、ブトキシプロピル基、ブトキシブチル基、ピニロキシエチル基)、シアノアルキル基(例えば、2-シアノエチル基、3-シアノプロピル基、4-シアノブチル基)、ハロゲン化アルキル基(例えば2-フルオロエチル基、2-クロロエチル基、3-フルオロプロピル基)、アルコキシカルボニルアルキル基(例えばエトキシカルボニルメチル基など)、アリル基、2-ブテニル基、プロパギル基などがある。

アラルキル基としては、無置換アラルキル基、例えばベンジル基、フェニエチル基、ジフェニルメチル基、ナフチルメチル基など；置換アラルキル基例えば(アルキルアラルキル基、例えば4-メ-

チルベンジル基、2,5-ジメチルベンジル基、4-イソプロピルベンジル基、アルコキシアラルキル基、例えば4-メトキシベンジル基、4-エトキシベンジル基、4-(4-メトキシフェニル)ベンジル基、シアノアラルキル基、例えば4-シアノベンジル基、4-(4-シアノフェニル)ベンジル基、パーフルオロアルコキシアラルキル基、例えば4-ペンタフルオロプロポキシベンジル基、4-ウンデカフルオロヘキシロキシベンジル基、ハロゲン化アラルキル基、例えば、4-クロロベンジル基、4-ブromoベンジル基、3-クロロベンジル基、4-(4-クロロフェニル)ベンジル基、4-(4-ブromoフェニル)ベンジル基などがある。アラルキル基の炭素数は好ましくは7～14個である。

さらに、R²とR⁷が一緒になつて形成される複素環は好ましくは、下記一般式(Ⅳ)で表わされる構造を有する。

一般式(Ⅳ)



(R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} は上述したものと同一)

X_1^\ominus 、 X_2^\ominus 、…、 X_n^\ominus は陰イオンを表わし、例えばハロゲンイオン(例えば塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン)、アルキル硫酸イオン(例えばメチル硫酸イオン、エチル硫酸イオン)、アルキルあるいはアリールスルホン酸イオン(例えばメタンスルホン酸、エタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸)、酢酸イオン、硫酸イオンなどの例があり、塩素イオンが特に好ましい。

wは0、2よりないし80モル%、好ましくは20ないし60モル%であり、xは0ないし90モル%、好ましくは0ないし50モル%であり、yは0ないし99モル%、好ましくは、30ない

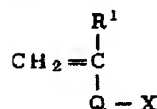
X_1^\ominus 、 X_2^\ominus 、…、 X_n^\ominus で表わされる陰イオンとなり得る置換基)で、複素環中の残りの三級窒素原子を四級化する事によつて得ることができる。

この $R^{12}-X$ で表わされるアルキル化剤としては、例えば、p-トルエンスルホン酸メチル、ジメチル硫酸、ジエチル硫酸、エチルブロマイド、n-プロピルブロマイド、アリルクロライド、n-ブチルブロマイド、クロロニブテン、エチルクロルアセテート、n-ヘキシルブロマイド、n-オクチルブロマイド;アルキル化剤、例えばベンジルクロライド、ベンジルブロマイド、p-ニトロベンジルクロライド、p-クロロベンジルクロライド、p-メチルベンジルクロライド、p-イソプロピルベンジルクロライド、ジメチルベンジルクロライド、p-メトキシベンジルクロライド、p-ペンタフルオロプロベニルオキシベンジルクロライド、ナフチルクロライド、またはジフェニルメチルクロライドなどが挙げられ、好ましくは、p-トルエンスルホン酸メチル、ジメチル硫酸、ジエチル硫酸、ベンジルクロライドな

し80モル%であり、特に好ましくは40ないし80モル%である。

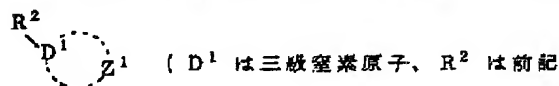
本発明の一般式(I)で表わされる化合物は、一般に上記のエチレン性不飽和基を少なくとも2個含有する共重合可能なモノマー、エチレン性不飽和モノマー及び下記一般式(V)

一般式(V)



(但し、 R^1 、 Q 、 X は、前記に示したものと同一)

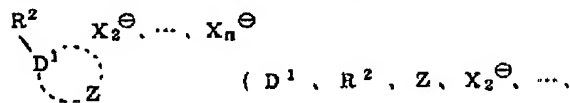
で表わされる不飽和モノマーとで乳化重合した後、



に示したものと同一、 Z^1 は、 D^1 とともに含窒素複素環を形成するのに必要な原子群を表わし、この含窒素複素環は D^1 以外に少なくとも1つの三級窒素原子を含む)で表わされる三級アミンにより四級化し、さらに、 $R^{12}-X$ (X は前記の

どが挙げられる。

また本発明の一般式(I)で表わされる化合物は、上記のエチレン性不飽和基を少なくとも2個含有する共重合可能なモノマー、エチレン性不飽和モノマー及び上記一般式(V)で表わされる不飽和モノマーとで乳化重合した後、



(D^1 、 R^2 、 Z 、 X_2^\ominus 、…、 X_n^\ominus は前記に示したものと同一)で表わされる化合物により、四級化することによつて得ることができる。

上記の乳化重合は一般にアニオン界面活性剤(例えばロームをハウス社からトリトン7F70の名で市販されているもの)、カチオン界面活性剤(例えばセチルトリメチルアンモニウムクロライド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド)、ノニオン界面活性剤の(例えばポリビニルアルコール)中から選ばれた少なくとも一つの界面活性剤およびラジカル開始剤(例えば過硫酸カリ

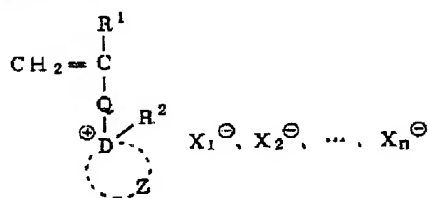
ウムと亜硫酸水素カリウムとの併用)の存在下で
行なわれる。

上記の四級化反応は一般に 0°C ないし約 10°C の温度で行なわれるが、特に $40^{\circ}\text{C} \sim 70^{\circ}\text{C}$ が好ましい。

本発明の一般式 (I) で表わされる化合物を合成するもう一つの方法は、上記のエチレン性不飽和基を少くとも 2 個含有する共重合可能なモノマーエチレン性不飽和モノマー、及び下記一般式

(VI) で表わされるモノマーとを直接乳化重合させる方法である。

一般式 (M)



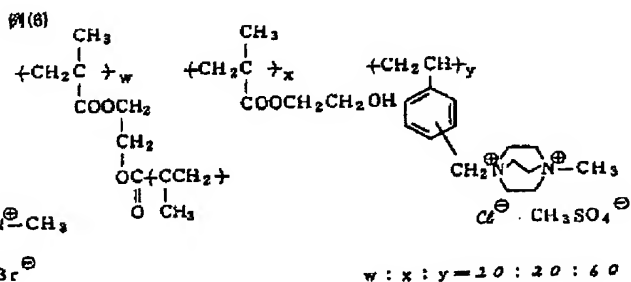
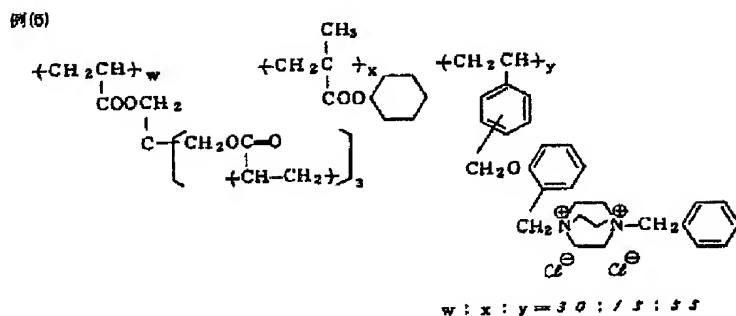
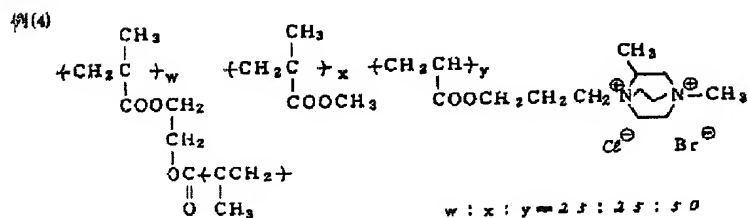
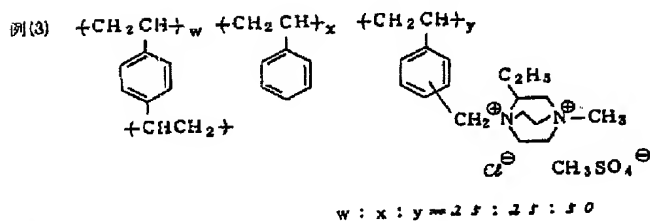
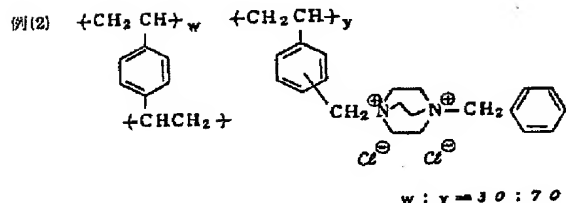
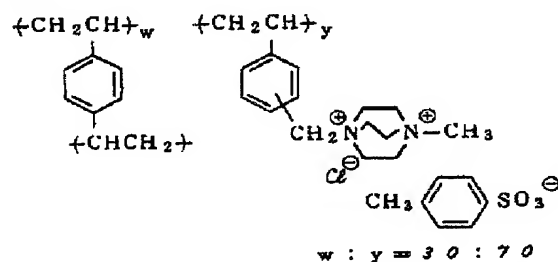
(R^1 、 R^2 、 Q 、 D 、 Z 、 X_1^\ominus 、 X_2^\ominus 、
 X_n^\ominus は前記と同じ)

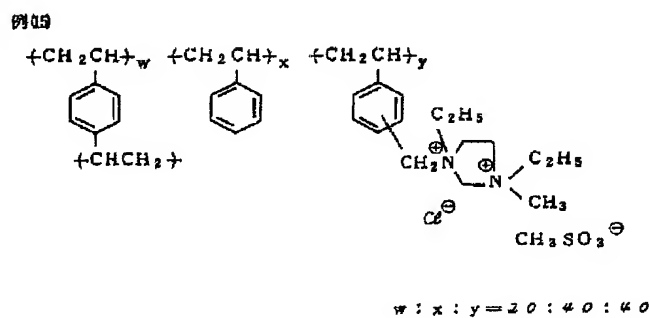
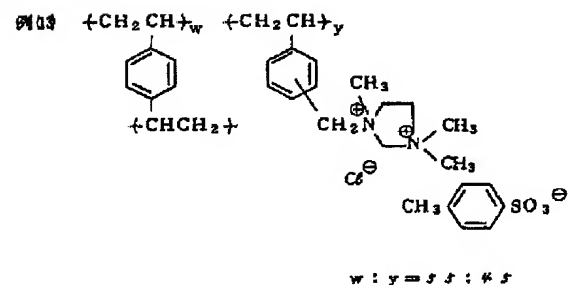
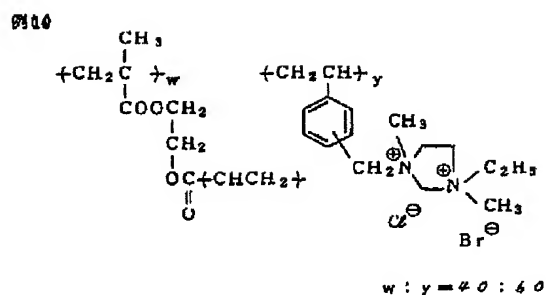
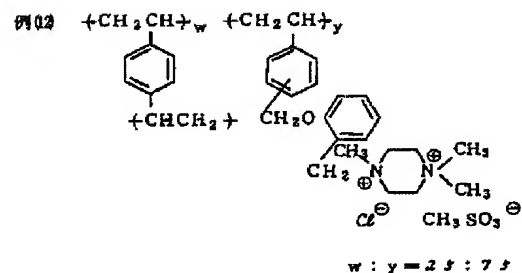
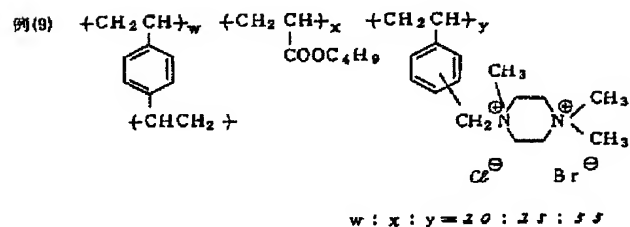
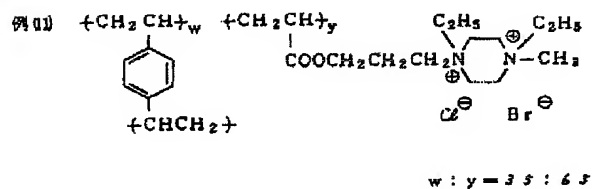
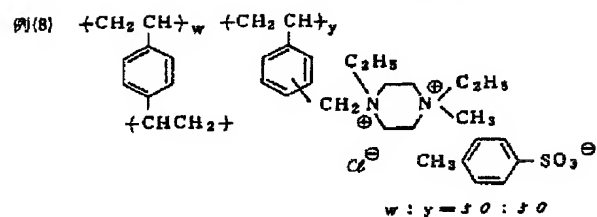
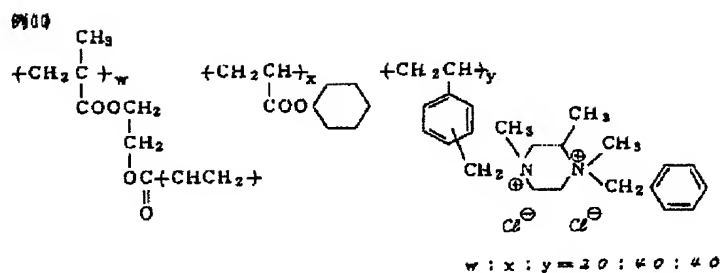
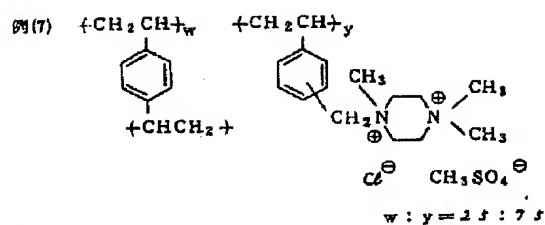
これは、加熱した水中に、モノマーの溶液（モノマー同志が溶け合わないときは、水、アルコール、アセトン、等の補助溶媒を用いる）及び重合開始剤を同時に添加することの特徴とする方法である。

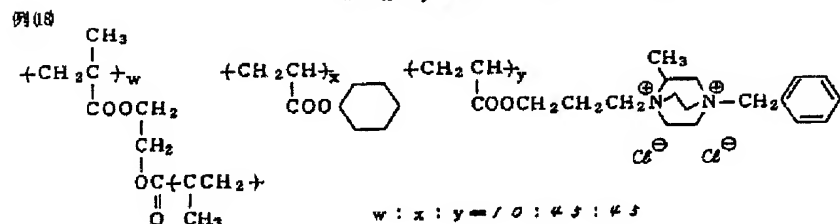
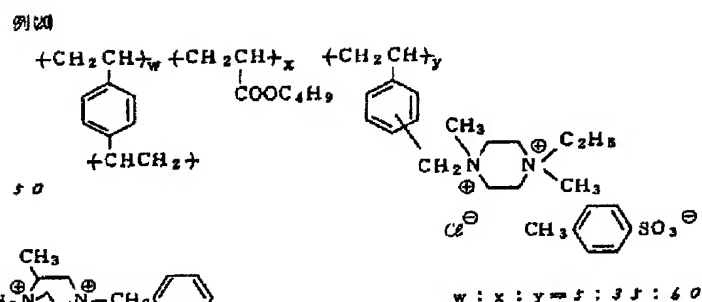
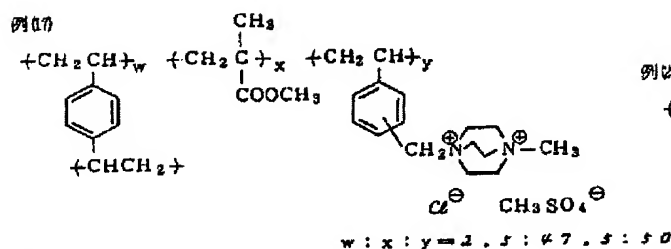
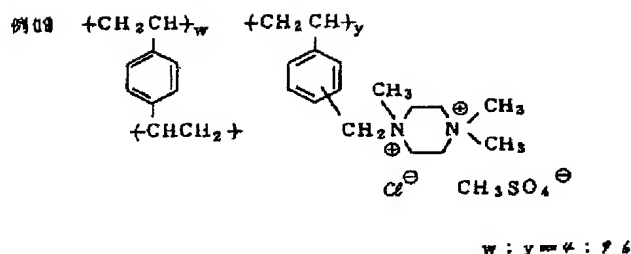
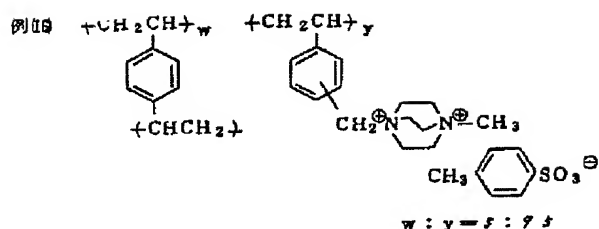
また、重合温度は 50~100 °C で行なうことができるが、80~100 °C で行なつた方が、好ましい重合体分散物を得ることができる。

本発明の重合体の例について以下に示すが、これに限定されるものではない。(例示した重合体は、それぞれ下記の繰り返し単位を下記の割合で含む。)

例(1)







一般式 (I) で示される本発明の重合体は、使用する写真感光材料の種類、形態又は塗布方式等により、その使用量は異なる。しかしながら、一般には、その使用量は写真感光材料の 1 m^2 当り固型分にて約 $0.01 \sim 1.0\text{ g}$ でよく、とくに $0.03 \sim 0.4\text{ g}$ が望ましい。

一般式 (I) の本発明の重合体を写真感光材料の帯電防止層中に適用する方法は重合体分散物のかたちでそのまま、もしくは水、有機溶媒 (例えば、メタノール、エタノール、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、アセトニトリル、ジオキサン、ジメチルホルムアミド、ホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等、特にメタノール、エタノール、アセトンが好ましい) 又はこれらの混合溶媒を加えたのち、支持体上の感光性乳剤層、非感光性の補助層 (例えば、パッキング層、ハレーション防止層、中間層、保護層等) 又は支持体の表面に噴霧、塗布あるいは、該溶液中に浸漬して乾燥すればよい。

又、セラタン、ポリビニルアルコール、セルロースアセテート、セルロースアセテートフタレート、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール等のバインダーと共に用いて帯電防止層としてもよい。

本発明の一般式 (I) の重合体を含有する表面層にはフッ素系界面活性剤、マツト剤を併用するととくに好ましい効果が得られる、とくにフッ素系界面活性剤の併用では、スタチフクマーク防止に効果が大きい。更に上記表面層には硬化剤、すべり剤、アンチハレーション防止染料等各種の目的の添加剤を含有させてもよい。

本発明の一般式 (I) の重合体と併用して好ましい効果の得られるマツト剤としてはハロゲン化銀、硫酸バリウムストロンチウム、ポリメタクリル酸メチル、メタクリル酸メチル-メタクリル酸共重合体、コロイダルシリカ、粉末シリカ等がある。

さらに併用効果の得られるフッ素系界面活性剤としては、以下の化合物例をあげることができる。

例えば、英国特許1,330,356号、米国特許3,666,478号、同3,589,906号等に記載されているフッ素系界面活性剤がある。代表的化合物例をあげるならば、例えば、N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-プロピルグリシンカリウム塩、 γ -(N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-エチルアミノ)エチルホスフエート、N-(γ -(パーフルオロノニルオキシ)ベンジル)-N,N-ジメチルアンモニオアセテート、N-(γ -(N',N',N'-トリメチルアンモニオ)プロピル)パーフルオロオクチルスルホンアミドアイオダイド、及びN-(ポリオキシエチレニル)-N-プロピルパーフルオロオクチルスルホンアミド($C_8F_{17}SO_2N(C_3H_7)(CH_2CH_2O)_n$)があげられる。

本発明の重合体分散物を含む層としては、乳剤層と同じ側の保護層、オーバーコート層、乳剤層と反対側のバック層等がある。

本発明の化合物を適用し得る支持体には、例えば、ポリエチレンのようなポリオレフィン、ポリ

スチレン、セルローストリアセテートのようなセルロース誘導体、ポリエチレンテレフタレートのようなセルロースエステル等のフィルム又はバライタ紙、合成紙又は紙等の両面をこれらのポリマーフィルムで被膜したシートからなる支持体及びその類似物等が含まれる。

本発明に用いる支持体には、アンチハレーション層を設けることもできる、この目的のためにはカーボンブラックあるいは各種の染料、例えば、オキソール染料、アゾ染料、アリーリタン染料、スチリル染料、アントラキノン染料、メロシアニン染料及びトリ(又はジ)アリルメタン染料等があげられる。カーボンブラック染料のバインダーとしては、セルロースアセテート(ジ又はモノ)、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセタール、ポリビニルホルマール、ポリメタクリル酸エステル、ポリアクリル酸エステル、ポリスチレン、スチレン/無水マレイン酸共重合体、ポリ酢酸ビニル、酢酸ビニル/無水マレイン酸共重合体、メチルビニルエーテル/無水

マレイン酸共重合体、ポリ塩化ビニリデン、及びそれらの誘導体を用いることができる。

本発明に係るハロゲン化銀感光材料としては、通常の白黒ハロゲン化銀感光材料(例えば、撮影用白黒感材、X-ray用白黒感材、印刷用白黒感材、等)、通常の高感度カラー感光材料、(例えば、カラーリバーサルフィルム、カラーネガティブフィルム、カラーポジティブフィルム、等)、種々のハロゲン化銀感光材料を挙げることができる。とくに、高感度迅速処理用ハロゲン化銀感光材料、高感度ハロゲン化銀感光材料に効果大きい。

本発明のハロゲン化銀感光材料に用いられるその他の添加剤、たとえば化学増感剤、分光増感色素、硬膜剤、界面活性剤、カラーカプラー、等に関しては特に制限はなく、たとえばリサーチ、デイスクリージャー、(Research Disclosure)176巻22~31頁(1978年12月)の記載を参考にすることができる。又、本発明のハロゲン化銀感光材料の露光・現像方法等に関しても上記リサーチ、デイスクリージャー誌の記載を参

考にすることができる。

次の合成例及び実施例で本発明を具体的に説明するがこれによつて本発明が限定されるものではない。

合成例 1

(1) 四級モノマーの合成

(1)-(i) 化合物(A)の合成

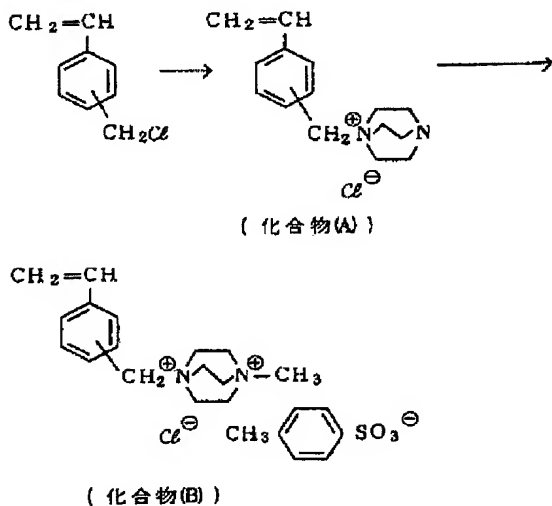
1,4-ジアザビシクロ[2,2,2]オクタン94.8g(0.84モル)をアセトン500mlにとかしたものを1ℓ三ツ口フラスコに入れ、40°Cに加熱攪拌した。この溶液に、クロロメチルスチレン64g(0.42モル)を1時間かけて滴下した。滴下終了後、4hr加熱還流し、冷却した後、析出した結晶をろ過して、化合物(A)83.9g(収率75.3%)を得た。

(1)-(ii) 化合物(B) (四級モノマー)の合成

1ℓ三ツ口フラスコに、化合物(A)66.2g、(0.25モル)アセトン500mlを入れ、懸濁液としたものを50°Cに加熱攪拌した。この懸濁液にパラトルエンスルホン酸メチル55.9g

(0.3モル)を加えた。

3時間加熱還流し、均一となつた溶液を室温まで冷却し、析出した結晶を吸引ろ過して、化合物(B) 72.4g (収率70.4%)を得た。



(2) 重合体分散物(例示化合物(1))の合成

撹拌装置、還流冷却器、窒素吹き込み管、水銀

凝させた後、吸引ろ過により、沈澱物を取り出し、メタノールに再分散させた。(例示化合物(1))

合成例 2~8

合成例1と同様の方法で例示化合物(2)、(5)、(9)、(13)、(14)を合成した。

合成例 7

(1) ポリ(ジビニルベンゼン-コ-クロロメチルスチレン)重合体分散物の合成

反応容器に450mlの蒸留水を入れ、窒素ガスで脱気し、トリトン770 10ml、クロロメチルスチレン69.6g (0.46モル)、ジビニルベンゼン3.1g (0.024モル)を加え、60°Cに加熱した。

窒素ガスにより脱気された蒸留水30mlに過硫酸カリウム1.00gを加えたものおよび脱気された蒸留水10mlに亜硫酸水素ナトリウム0.38gを加えたものを同時に加え、5時間加熱撹拌を続けた。その後、上記の混合物を室温まで冷却し、ろ過して固型分濃度12.9%の重合体分散物(ラテックス)を得た。

温度計及び2本の滴下ロートを装着した、18四ツ口フラスコに、乳化剤としてポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル(日本エマルジョン社製、エチレンオキサイドの繰り返し単位の平均数=40)1.1g蒸留水300mlを入れ、窒素気流下で、内温75°Cに加熱撹拌した。

重合開始剤として、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ハイドロクロリド0.2gを蒸留水20mlに溶解したもの、及び、ジビニルベンゼン3.95g (0.03モル)、上記化合物(B)のモノマー30.5g (0.07モル)をエタノール15mlに溶解したものを同時に滴下して重合を開始した。両者とも、1時間で全量の滴下を終了した後、同じ重合開始剤0.05gを蒸留水5mlに溶解したものを加え、75°Cでさらに1時間30分かしくはんを続けた。

その後、室温まで冷却し、固形分7.9%の重合体分散物を得た。さらに、この重合体のメタノール分散物を得るために、水分散物の8倍量のアセトン中に、撹拌しながら、水分散物を加え、沈

(2) 四級化反応

反応容器に、固型分濃度12.9%を有する上記のラテックス200g、蒸留水50mlを加え、撹拌しながら室温で1,4-ジアザビシクロ(2,2,2)オクタン35.6gを添加した。

その後70°Cまで、昇温し、2時間加熱撹拌した。

室温まで冷却ののち、合成例1と同じ手法で水分散液をメタノール分散液(固型分濃度13.2%)とした。

このメタノール分散物240gを、反応容器に入れ、30°Cに加熱撹拌した。これに、パラトレンスルホン酸メチル4.8gを加え、ゆつくりと50°Cまで昇温し、4時間50°Cで加熱撹拌を続けた。室温まで冷却、ろ過して、重合体のメタノール分散物(例示化合物(18))を得た。

合成例 8

合成例5と同様にして、例示化合物(19)を合成した。

実施例 1

第1表 架橋重合体添加量 $0.12g/m^2$

試料No	帯電防止剤	表面抵抗率 (Ω)	スタチックマーク
1	本発明重合体(1)	2.5×10^{11}	A
2	(2)	3.0×10^{11}	A
3	(5)	7.0×10^{11}	A ~ B
4	(9)	4.8×10^{11}	A
5	(13)	4.0×10^{11}	A
6	(14)	3.5×10^{11}	A
7	(16)	2.0×10^{11}	A
8	(19)	2.2×10^{11}	A
9	比較重合体 (A)	9.5×10^{12}	B
10	(B)	3.0×10^{13}	B
11	ブランク	10^{15} 以上	E

第1表からわかるように本発明に係る重合体分散物と比較用分散物との比較では明らかに本発明の重合体分散物から成る帯電防止層を有する試料(No1~8)の方が比較用分散物(No9)より優

のみ塗布し反対側には何も塗布しなかつた試料を試料No22とした。

帯電防止性能の評価は実施例1と同様にして行なつた。

評価結果を第2表に示す。

第2表 架橋重合体添加量 $0.06g/m^2$

試料No	帯電防止剤	表面抵抗率 (Ω)	スタチックマーク
12	本発明重合体(1)	5.0×10^{11}	A
13	(2)	6.3×10^{11}	A
14	(5)	2.0×10^{12}	A ~ B
15	(9)	9.5×10^{11}	A ~ B
16	(13)	7.0×10^{11}	A ~ B
17	(14)	6.5×10^{11}	A
18	(16)	3.7×10^{11}	A
19	(19)	4.2×10^{11}	A
20	比較重合体 (A)	1.7×10^{13}	B
21	(B)	5.5×10^{13}	B ~ C
22	ブランク	10^{15} 以上	E

面抵抗率が小さく、スタチックマークの発生も少ないことがわかる。

実施例 2

試料の作製：(架橋重合体の添加量 $0.06g/m^2$)

実施例1と同じく、本発明の重合体として、例示化合物(1)、(2)、(5)、(9)、(13)、(14)、(16)、(19)及び比較用として前記分散物(A)のそれぞれについて、固形分として3.5gジアセチルセルロース(バインダー)30gを55gのアセトンと45gのメタノールを含む混合溶剤で分散した分散液(固形分濃度1.5%)をつくつた。これらの分散液をセルローストリアセテートフィルム上に600 $\mu g/m^2$ となるようにそれぞれ塗布したのち乾燥した。このようにして片面が塗布されたフィルムベースの反対面にゼラチン9重量%、ハロゲン化銀9重量%の間接レントゲンフィルムを塗布した。

本発明の重合体(1)、(2)、(5)、(9)、(13)、(14)、(16)、(19)を用いた試料をそれぞれ試料No12~19として、前記の比較用重合体(A)、(B)を用いた試料を試料No20、21とした。又ブランクとして乳剤層

測定結果：

第2表から明らかな様に、本発明の架橋重合体を用いた試料はいずれも良好な帯電防止能を示し、比較用架橋重合体(A)より優れていることがわかる。

しかも、実施例2のように $0.06g/m^2$ という少量の添加でも十分な帯電防止性能を保持しており、スタチックマークの発生はほとんど見られなかつた。

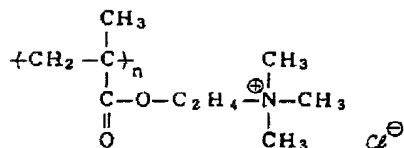
実施例 3

試料の作製：

本発明の重合体として例示化合物(1)、(2)、(5)、(9)、(13)、(14)、(16)、(19)および、写真乳剤を、実施例1と同様にして、セルローストリアセテート上に塗布した。これらの試料をそれぞれ、試料No23~30とする。

別に比較用として、化合物(C)を同量塗布した試料を試料No31とする。ここで化合物(C)は下式で表わされる重合体である。

比較用化合物(C)



これらの試料をそれぞれ3.5cm×3.5cmの大きさに切断し、乳剤面とバック面とを重ね合わせて接着試験を行なった。

耐接着性能の評価法

フィルムを80%RH(相対湿度)、35°Cで4時間前調湿を行なった後、乳剤面とバック面とを重ね合わせ500gの荷重をかけ同一条件で72時間放置した。

その後に乳剤面とバック面を剝し、乳剤面に残されたバック面の接着跡を測定した。即ち、接着した面は平滑になつてゐるために、非接着面と光沢度が異つており、反射光により接着跡が明瞭に識別できる。接着面積率を

$\frac{\text{接着跡の面積}}{\text{全面積}} \times 100(\%)$ で表わした。

ことを表わす。

第3表から明らかなように、本発明に係る重合体分散物から成る帯電防止層(バック層)を有する試料1623~30は比較用化合物(C)から成るバック層を有する試料1631に比較し乳剤層とバック層との接着がしにくいことがわかる。

特許出願人 富士写真フイルム株式会社

結果を第3表に示す。

第3表

試料16	帯電防止剤	耐接着性
23	本発明重合体例(1)	A
24	(2)	A
25	(5)	A
26	(9)	A
27	(13)	A
28	(14)	A
29	(16)	B
30	(19)	B
31	比較化合物 (C)	D

ここでAは接着面積率が 0~30%

B 31~60

C 61~80

D 81%以上又は接着が強過ぎてはがすことができない。

手続補正書

昭和61年7月25日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示 昭和60年特願第149827号
2. 発明の名称 ハロゲン化銀写真感光材料
3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地
 名 称 (520)富士写真フイルム株式会社
 代表者 大 西 實

連絡先 〒106 東京都港区西麻布2丁目20番30号

富士写真フイルム株式会社 東京本社
 電話 (406) 2537



4. 補正の対象 明細書の「発明の詳細な説明」
の欄

5. 補正の内容

明細書の「発明の詳細な説明」の項の記載を下
記の通り補正する。

(1) 第25頁から第28頁までを別紙と差し替
える。

(2) 第33頁/行目の

「工重合体」を

「共重合体」

と補正する。

